

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-233921

(43)Date of publication of application : 21.08.1992

(51)Int.Cl.

C08F 10/00
C08F 4/654

(21)Application number : 03-194291

(71)Applicant : BP CHEM INTERNATL LTD

(22)Date of filing : 02.08.1991

(72)Inventor : BAILLY JEAN -CLAUDE ANDRE
LALANNE -MAGNE CLAUDINE

(30)Priority

Priority number : 90 9010167 Priority date : 03.08.1990 Priority country : FR

(54) ETHYLENE POLYMER AND ITS PRODUCTION IN GAS PHASE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a process for producing an ethylene polymer or an ethylene copolymer comprising more than 80 wt.% ethylene and at most 20% of one or more kinds of 3-12C α -olefins in a gas phase.

CONSTITUTION: This process comprises, in a first stage, bringing a catalyst into contact with at least one kind of α -olefin and a promoter comprising at least one kind of organometallic compound to effect the prepolymerization treatment of a specified Ziegler-Natta catalyst and in a second stage, carrying out a gas phase polymerization reaction in a fluidized bed reactor by bringing the prepolymer into contact with ethylene or with a mixture comprising ethylene and at least one 3-12C α -olefin in such a proportion that the ethylene represents more than 80% of the total volume of the olefins to be polymerized.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-233921

(43) 公開日 平成4年(1992)8月21日

| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 片内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|----------|-----|--------|
| C 0 8 F 10/00 | | | | |
| 4/654 | M F G | 9053-4 J | | |

審査請求 未請求 請求項の数11(全 10 頁)

| | | | |
|--------------|----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平3-194291 | (71) 出願人 | 591001798 ビービー ケミカルズ リミテッド BP CHEMICALS LIMITE D イギリス国、エスタブリュー 1ダブリユ ー 0エスユー、ロンドン、バツキンガム パレス ロード 76番、ベルグレイブ ハウス |
| (22) 出願日 | 平成3年(1991)8月2日 | (72) 発明者 | ジヤンークロード アンドレ バイリー フランス国、13500 マルチーグ、リユー アマーベ 10、レジダンス レ プラタ ーヌ (番地なし) |
| (31) 優先権主張番号 | 9 0 1 0 1 6 7 | (74) 代理人 | 弁理士 浜田 治雄 |
| (32) 優先日 | 1990年8月3日 | | |
| (33) 優先権主張国 | フランス (F R) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレン重合体および気相におけるその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 エチレン重合体または重量で80%より多いエチレンと20%より少ない3～12個の炭素原子を有する1種もしくはそれ以上の α -オレフィンとを含有するエチレン共重合体の気相製造法を得る。

【構成】 a) 第1工程にて前記触媒を(i)少なくとも1種の α -オレフィンおよび(ii)少なくとも1種の有機金属化合物よりなる助触媒(A)と接触させることにより特定のチーグラ・ナツタ型触媒を予備重合させて、(b) 第2工程にてプレポリマーをエチレンまたはエチレンと3～12個の炭素原子を有する少なくとも1種の α -オレフィンとからなる混合物と、エチレンが重合させるべきオレフィンの全容積の80%以上を占めるような比率で接触させることにより気相重合反応を流動床反応器にて行なう。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン重合体または重量で80%より多いエチレンと20%未満の1種もしくはそれ以上の3~12個の炭素原子を有する α -オレフィンとを含有するエチレン共重合体の気相製造法において、

(1) 不安定水素を含まない電子ドナー化合物D¹で予備活性化されて80~99モル%の二塩化マグネシウムと1~20モル%のD¹とからなる支持体を形成した二塩化マグネシウム支持体を形成し、前記支持体は5~100 μm の質量平均直径および質量平均直径D_mと数平均直径D_nとの比が2未満となるような粒子寸法分布を有する球状粒子の形態であり、さらに前記支持体を順次に(a)不安定水素を含有する少なくとも1種の電子ドナー化合物D²、(b)芳香族酸エステルである電子ドナー化合物D³、(c)四塩化チタンと接触させ、次いで過剰の未含浸四塩化チタンを少なくとも1回の洗浄操作によって除去し、さらに(d)四塩化チタンと接触させることにより得られたチーグラ・ナッタ型触媒を使用し、

(2) (a) 第1工程にて前記触媒を(1)2~12個の炭素原子を有する少なくとも1種の α -オレフィンおよび(ii)元素周期律表第IIもしくはIII族に属する金属の少なくとも1種の有機金属化合物よりなる助触媒(A)と接触させることにより触媒を予備重合させ、

(b) 第2工程にてプレポリマーをエチレンまたはエチレンと3~12個の炭素原子を有する少なくとも1種の α -オレフィンとからなる混合物と、エチレンが重合させるべきオレフィンの全容積の80%以上を占めるような比率にて接触させることにより気相重合反応を流動床反応器にて行なうことを特徴とするエチレン重合体もしくはエチレン共重合体の気相製造法。

【請求項2】 有機電子ドナー化合物D¹をエーテル、スルホン、スルホキシド、ホスフィン、チオエーテル、アミンおよびアミドから選択することを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】 予備活性化した支持体が80~95モル%の二塩化マグネシウムと5~20モル%の有機電子ドナー化合物D¹とからなることを特徴とする請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】 不安定水素を含有する電子ドナー化合物D¹を水、アルコールおよびフェノールから選択することを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】 エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンおよび1-ドデセンから選択される少なくとも1種の α -オレフィンを重合させてプレポリマーを得ることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】 予備重合を液体飽和炭化水素における懸濁状態で20~60℃の範囲の温度にて行ない、または10~60℃の範囲の温度および0.1~5 MPaの範囲の圧力にて気相で行なうことを特徴とする請求項1~5のいずれ

かに記載の方法。

【請求項7】 プレポリマーを、エチレンと少なくとも1種のプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンおよび1-ドデセンから選択された α -オレフィンとを含有する気体混合物と接触させることにより重合を行なうことを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載の方法。

【請求項8】 流動床反応器における流動化速度が40cm/sより大であることを特徴とする請求項1~7のいずれかに記載の方法。

【請求項9】 気相重合を0~120℃の範囲の温度および0.1~5 MPaの範囲の圧力にて行なうことを特徴とする請求項1~8のいずれかに記載の方法。

【請求項10】 0.880~0.910の範囲の相対密度を有し、エチレンと3~12個の炭素原子を有する1種もしくはそれ以上の α -オレフィンとよりなり、80%より多いかつ90%より少ないエチレン誘導単位の重量含有量を有し、5ppm未満のチタン含有量を有し、さらに0.350~0.500g/cm³の見掛け密度を有すると共に250~1000 μm の範囲の質量平均直径D_mと3未満の数平均直径D_nとの間の比を有する球状粒子よりなる粉末の形態である線状超低密度ポリエチレン。

【請求項11】 重量で80%より多くかつ90%より少ないエチレンと3~12個の炭素原子を有する1種もしくはそれ以上の α -オレフィンとを含有する超低密度ポリエチレンの気相製造法において、

(1) 不安定水素を含まない電子ドナー化合物D¹で予備活性化されて80~99モル%の二塩化マグネシウムと1~20モル%のD¹とからなる支持体を形成した二塩化マグネシウム支持体を形成し、前記支持体は5~100 μm の質量平均直径および質量平均直径D_mと数平均直径D_nとの比が2未満となるような粒子寸法分布を有する球状粒子の形態であり、さらに前記支持体を順次に(a)不安定水素を含有する少なくとも1種の電子ドナー化合物D²、(b)芳香族酸エステルである電子ドナー化合物D³、(c)四塩化チタンと接触させ、次いで過剰の未含浸四塩化チタンを少なくとも1回の洗浄操作によって除去し、さらに(d)四塩化チタンと接触させることにより得られたチーグラ・ナッタ型触媒を使用し、

(2) (a) 第1工程にて前記触媒を(1)2~12個の炭素原子を有する少なくとも1種の α -オレフィンおよび(ii)元素周期律表第IIもしくはIII族に属する金属の少なくとも1種の有機金属化合物よりなる助触媒(A)と接触させることにより触媒を予備重合させ、

(b) 第2工程にてプレポリマーをエチレンと3~12個の炭素原子を有する少なくとも1種の α -オレフィンとからなる混合物と、エチレンが重合させるべきオレフィンの全容積の80~90%を占めるような比率で接触させることにより気相重合反応を流動床反応器にて行なうことを特徴とする超低密度ポリエチレンの気相製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、エチレン重合体またはエチレンと少なくとも1種の3～12個の炭素原子を有する α -オレフィンとのエチレン共重合体の気相製造法に関するものである。この方法は、高活性の触媒系を使用する。

【0002】

【従来の技術】たとえばチタンのような遷移金属の少なくとも1種の化合物を含有する触媒と、たとえばアルミニウムのような金属の少なくとも1種の有機金属化合物を含有する助触媒との組合せからなるチーグラ・ナッタ型の触媒系が知られている。さらに、これら触媒の性質は、遷移金属化合物を含有する触媒をたとえば塩化マグネシウムのような固体無機化合物よりなる支持体と共に使用すれば著しく影響を受けることも知られている。支持触媒を製造する技術において、支持体の性質および一般に支持体上に遷移金属化合物を固定することからなる触媒の製造方法は、触媒特性に関し極めて重要である。

【0003】フランス特許FR-B-2,529,211号公報から、 α -オレフィンを気相にて流動床反応器で予備重合工程からなる方法を用いて重合させることが知られている。この方法は、(1)チタン化合物が沈着されている固体塩化マグネシウム支持体よりなる触媒と、(2)有機アルミニウム化合物よりなる助触媒とを含有する触媒系を使用する。しかしながら、FR-B-2,529,211号で使用される触媒は比較的少ないチタン含有量を有すると共に、オレフィン重合（特にエチレンの重合もしくは共重合）において中庸の活性を有する。事実、これら重合体もしくは共重合体は比較的低収率で製造され、比較的高い残留チタン含有量を有する。さらに、重合体もしくは共重合体の残留塩素含有量も、使用される触媒が僅かなチタンしか含有しなければ比較的高くなる。さらに、この方法を比較的粘着性の粒子の形態にある或る種の共重合体を気相製造するために使用すれば、粒子は凝集物を形成する傾向を示す。特に、多量の凝集物を形成することなく流動床反応器にて極めて低密度の線状ポリエチレンを製造するのは、この種の触媒を用いれば極めて困難となる。この現象は、重合反応の停止を必要とすることがある。

【0004】今回、エチレン重合体もしくは共重合体の気相製造に関する新規な方法が見出された。この方法は、高活性を示す触媒系を使用する。この種の触媒系を用いて、この方法は公知方法の上記問題を解消し或いは少なくとも軽減する。特に、極めて低含有量の触媒残渣を有するエチレン重合体もしくは共重合体を高生産効率で製造することを可能にする。さらに、この方法は気相にて比較的粘着性のエチレン共重合体、より詳細には極めて低密度の線状ポリエチレンを凝集体の形成なしに製造することを可能にする。

【0005】

【発明の要点】本発明によれば、エチレン重合体または重量で80%より多いエチレンと20%未満の1種もしくはそれ以上の3～12個の炭素原子を有する α -オレフィンとを含有したエチレン共重合体の気相製造法は、

(1)不安定水素を含まない電子ドナー化合物D¹で予備活性化されて80～99モル%の二塩化マグネシウムと1～20モル%のD¹とからなる支持体を形成した二塩化マグネシウム支持体を形成し、前記支持体は5～100 μ mの質量平均直径および質量平均直径D_mと数平均直径D_nとの比が2未満となるような粒子寸法分布を有する球状粒子の形態であり、さらに前記支持体を順次に(a)不安定水素を含有する少なくとも1種の電子ドナー化合物D²、(b)芳香族酸エステルである電子ドナー化合物D³、(c)四塩化チタンと接触させ、次いで過剰の未反応四塩化チタンを少なくとも1回の洗浄操作によって除去し、さらに(d)四塩化チタンと接触させることにより得られたチーグラ・ナッタ型触媒を使用し、

(2)(a)第1工程にて前記触媒を(i)2～12個の炭素原子を有する少なくとも1種の α -オレフィンおよび(ii)元素周期律表第IIもしくはIII族に属する金属の少なくとも1種の有機金属化合物よりなる助触媒(A)と接触させることにより触媒を予備重合させ、(b)第2工程にてプレポリマーをエチレンまたはエチレンと3～12個の炭素原子を有する少なくとも1種の α -オレフィンとからなる混合物と、エチレンが重合させるべきオレフィンの全容積の80%以上を占めるような比率で接触させることにより気相重合反応を流動床反応器にて行なうことを特徴とする。

【0006】本発明によれば、第1工程にて触媒と助触媒(A)とよりなる触媒系を用いてプレポリマーを作成することが肝要である。この触媒は二塩化マグネシウムに基づく特殊な支持体を含有し、これは触媒が高いチタン含有量を有すると共にエチレン重合もしくは共重合において極めて高い活性を有することを可能にする。この特殊な支持体は有機電子ドナー化合物D¹によって予備活性化され、このドナー化合物は二塩化マグネシウム中に比較的少量に存在させることができる。有機電子ドナー化合物D¹はそれ自体または特に二塩化マグネシウムに対し比較的低い錯形成能力を有するルイス塩基として知られる。化合物D¹は有利には緩和な錯形成剤、たとえばエーテル、チオエーテル、アミン、アミド、スルホン、スルホキシドおよびホスフィンから選択される。これは、支持体もしくは触媒を製造するために使用された化合物の1種と反応しうる薬剤から選択することができない。特に、化合物D¹は不安定水素を有する電子ドナー化合物、たとえば水、アルコールもしくはフェノールから或いは芳香族酸エステルから選択することができない。有機電子ドナー化合物D¹は好ましくはエーテルである。

5

【0007】予備活性化された支持体の組成は80~99モル%の二塩化マグネシウムと1~20モル%の化合物D¹とからなっている。しかしながら、高活性を有すると共に高いチタン含有量を示す触媒を得るには、有利には80~95モル%の二塩化マグネシウムと5~20モル%の化合物D¹とで構成される。触媒は、予備活性化された支持体が二塩化マグネシウムと化合物D¹とからなる均質組成物、すなわち化合物D¹が二塩化マグネシウム粒子の全体に（特にコアからその外周まで）均一分配された組成物の形態である場合、最も高い活性を有することが判明した。その結果、この種の予備活性化された支持体を得るには、沈殿反応を利用する方法にしたがって作成することが推奨され、単にたとえば粉砕により行なわれるような接触させる操作だけでない。

【0008】さらに、予備活性化された支持体は、特に実質的に非晶質構造（すなわちX線回折分析により決定される二塩化マグネシウムの結晶形態が大部分または完全にさへ消失している構造）の形態である場合、重合に際し著しい生長能力に耐えうる高性能および高いチタン含有量を持った触媒を与えることが判明した。

【0009】予備活性化された支持体は、5~100 μm、好ましくは20~50 μmの質量平均直径を有する球状粒子で構成される。これら粒子は極めて狭い粒子寸法分布を有して、質量平均直径D_mと数平均直径D_nとの比D_m/D_nが2未満となる。より詳細には、これら粒子の粒子寸法分布は、(i)比D_m/D_nは1.1~1.5となり、(ii)1.5 x D_mより大または0.6 x D_mより小の直径を有する粒子が存在しないか或いは極く僅かとなり、さらに(iii)粒子寸法分布が同じバッチにおける粒子の90重量%より多くを範囲D_m±10%に含ませるよう極めて狭くすることができる。

【0010】予備活性化された支持体の粒子の比表面積は20~100 m²/g (BET)、好ましくは30~60 m²/g (BET)とすることができ、これら粒子の相対密度は約1.2~2.1の範囲とすることができる。

【0011】本発明に用いる予備活性化された支持体は特に、有機電子ドナー化合物D¹の存在下にジアルキルマグネシウム化合物を有機塩素化合物と反応させて製造することができる。選択されるジアルキルマグネシウム化合物は式R¹MgR²（式中、R¹およびR²は同一もしくは異なる2~12個の炭素原子を有するアルキル基である）の化合物とすることができる。このジアルキルマグネシウム化合物の重要な性質の1つは、支持体の製造を行なう炭化水素媒体中にそれ自体可溶性であることである。選択される有機塩素化合物は式R³Cl（式中、R³は第二もしくは好ましくは第三アルキル基であって、3~12個の炭素原子を有する）のアルキル塩化物である。使用する有機電子ドナー化合物D¹は好ましくは式R⁴OR⁵（式中、R⁴およびR⁵は同一もしくは異なる1~12個の炭素原子を有するアルキル基であ

6

る）のエーテルである。

【0012】さらに、予備活性化された支持体を製造すべく使用される各種の反応体は次の条件にて使用せねばならない：モル比R³Cl/R¹MgR²は1.5~2.5、好ましくは1.95~2.2であり、モル比D¹/R¹MgR²は0.1~1.2、好ましくは0.3~0.8である。

【0013】有機電子ドナー化合物D¹の存在下におけるR¹MgR²とR³Clとの間の反応は、液体炭化水素中で攪拌して共に生ずる沈殿である。当業者には知られているように、この場合たとえば媒体の粘度、攪拌の方法および速度、並びに反応体を導入する条件のような物理的因子が他の条件を等しくすれば沈殿粒子の形状、構造、寸法および粒子寸法分布において重要な役割を演ずる。しかしながら、本発明に用いる特に実質的な非晶質構造を有する予備活性化された支持体を得るには、沈殿反応を10~80℃、好ましくは10~50℃、より好ましくは15~35℃の範囲の比較的低温度で行なうことが推奨される。さらに、沈殿反応は少なくとも2時間、好ましくは10~24時間の範囲の期間にわたり極めてゆっくり行なうて、生成された固体生成物の適する編成、特に多量の化合物D¹の挿入および沈殿固体におけるその均一分散を可能にすることが推奨される。

【0014】上記予備活性化された支持体から触媒を実際に製造するには、次の4つの連続工程を含む：

- (a) 予備活性化された支持体を不安定水素を含有する少なくとも1種の電子ドナー化合物D²で処理し、
- (b) 上記で得られた支持体を芳香族酸のエステルである少なくとも1種の内部電子ドナー化合物D³で処理し、
- (c) このように処理された支持体に四塩化チタンを好ましくは二塩化マグネシウムに対し過剰のモル量にて含浸させ、次いで液体炭化水素を用いる少なくとも1回の洗浄操作により過剰の未含浸四塩化チタンを除去し、
- (d) このように含浸された支持体を四塩化チタンでの活性化処理にかけ、次いで好ましくはこのように処理された支持体を液体炭化水素によって洗浄する。

【0015】より詳細には工程(a)において、予備活性化された支持体を不安定水素を有する電子ドナー化合物D²で処理して、その後比較的多量の四塩化チタンを固定しうる支持体を得る。実際には、この処理は有機電子ドナー化合物D¹と不安定水素を有する電子ドナー化合物D²との間の交換を予備活性化された支持体の内部で行なうことからなり、その際の条件はこの交換を実質的に完全とするが支持体の構造を変化させないようにする。特に、化合物D²は化合物D¹よりも高くしうる二塩化マグネシウムに対する錯形成能力を有する。

【0016】不安定水素を有する電子ドナー化合物D²は有利には水、アルコールおよびフェノールから選択される。1~12個の炭素原子を有するアルコールが好適に使用される。特に、化合物D²はエタノール、プロパノール、n-ブタノール、n-ペンタノールおよびn-

7

ヘキサノールから選択される。

【0017】この処理は、有利には支持体の実質的な結晶化または粒子の崩壊が観察されえないよう行なわれる。特に、予備活性化された支持体を二塩化マグネシウム1モル当り0.2～1.2モル、好ましくは0.5～1.0モルの量で使用される化合物D³と接触させることにより行なわれる。さらに、接触は初期の予備活性化された支持体の顕著な変化なしに交換を生ぜしめよう0～60℃、好ましくは10～35℃の温度で行なうことが特に推奨される。さらに、この接触をたとえばn-ヘキサンのような液体炭化水素中で攪拌しながら行なうのが有利である。実際上、この接触は、たとえば化合物D³を予備活性化された支持体の液体炭化水素中に攪拌状態で保たれた懸濁物に添加することにより、種々の可能な方法で行なうことができる。一般に、この処理で使用される化合物D³は全て支持体に固定され、さらに非晶質構造および支持体の形態には実質的な変化が検出されないことが観察される。化合物D³でこのように処理された支持体を、たとえばn-ヘキサンのような液体炭化水素により1回もしくはそれ以上洗浄して、次の工程に移送することができる。

【0018】工程(b)において、電子ドナー化合物D¹は芳香族酸エステルであって有利には安息香酸エチル、メチル p-トルエート、およびフタル酸ジブチルもしくはジイソブチルから選択される。芳香族酸エステルでの処理は、支持体の構造および形態を実質的に変化させないような条件下で行なわれる。特に、これは支持体を二塩化マグネシウム1モル当り0.1～1モル、好ましくは0.2～0.8モルの量の芳香族酸エステルと接触させて行なわれる。さらに支持体の形態を顕著に変化させないよう、この接触を10～60℃、好ましくは20～50℃の温度で行なうことが推奨される。この接触は、たとえばn-ヘキサンのような液体炭化水素中で攪拌しながら行なうのが有利である。実際には、接触は特に芳香族酸エステルを液体炭化水素中に攪拌状態で保たれた支持体の懸濁物に添加することにより種々の可能な方法で行なうことができる。必要に応じ、このように処理された支持体は、たとえばn-ヘキサンのような液体炭化水素により次の工程に移送する前に1回もしくはそれ以上洗浄することができる。

【0019】工程(c)においては、芳香族酸エステルで処理された支持体に四塩化チタンを含浸させ、この四塩化チタンは単独で或いはたとえばn-ヘキサンのような液体炭化水素における溶液として使用することができる。典型的には、含浸は支持体を二塩化マグネシウム1モル当り2～20モル、好ましくは5～15モルの量の四塩化チタンと接触させて行なわれる。さらに含浸は、支持体が比較的非晶質の構造を保持して重合に際し高い生長応力に耐えよう5～120℃、好ましくは70～100℃の範囲の温度で行なうことが推奨される。さらに、この

8

含浸を攪拌しながらn-ヘキサンのような液体炭化水素中で行なうのが有利である。実際には、含浸は特に四塩化チタンを液体炭化水素中に攪拌状態で保たれた支持体の懸濁物に添加して種々の方法で行なうことができる。このように含浸された支持体をたとえばヘキサンのような液体炭化水素により1回もしくはそれ以上洗浄して、支持体中に含浸されてない過剰の四塩化チタンを除去した後、次の工程に移送する。

【0020】工程(d)においては、工程(c)で作成された支持体を四塩化チタンでの活性化処理にかける。この処理はチタン含浸固体を四塩化チタンと接触させることからなり、四塩化チタンは単独で或いはたとえばn-ヘキサンのような液体炭化水素中の溶液として使用される。使用する四塩化チタンの量は二塩化マグネシウム1モル当り2～20モル、好ましくは5～15モルである。さらに、この接触は20～120℃、好ましくは70～120℃の温度で行なうことが推奨される。活性化工程は攪拌しながら、たとえばn-ヘキサンのような液体炭化水素中で行なうのが有利である。実際には、接触は特に四塩化チタンを液体炭化水素中のチタン含浸固体の懸濁物に添加すると共に、このように得られた混合物を0.5～10時間、好ましくは1～4時間の範囲の時間にわたり攪拌状態に維持することにより、種々の方法で行なうことができる。このように処理された固体を有利にはたとえばn-ヘキサンのような液体炭化水素により1回もしくはそれ以上洗浄する。活性化処理は、この種の1回もしくはそれ以上の接触操作で構成することができる。このように処理された支持体は、マグネシウム1モル当り4～10モル%のチタンを含有することができる。得られた触媒はEP-A-336 545号に記載された触媒と類似する。

【0021】本発明によれば、プレポリマーの製造に使用される触媒系は上記触媒の他に助触媒(A)を含む。助触媒(A)は元素周期律表第IIもしくはIII族に属する金属の有機金属化合物、たとえば有機アルミニウム、有機マグネシウムもしくは有機亜鉛化合物から選択される。有機アルミニウム化合物としては、一般式A1R₃（ここでRは1～8個の炭素原子を有するアルキルである）の1種もしくはそれ以上の有機アルミニウム化合物、たとえばトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウムおよびトリ-n-オクチルアルミニウムを使用することができる。

【0022】触媒中に存在するチタンに対する助触媒(A)の相対的モル量は、助触媒(A)の金属と触媒のチタンとの間のモル比が1～10、好ましくは2～5の範囲で変化しうような量である。事実、この比がそれより低ければ触媒系の活性が弱まることが認められた。

【0023】第1工程の際に使用する触媒系は必要に応じて外部電子ドナー化合物D⁴を含むことができ、この化合物D⁴は芳香族酸エステルおよび有機珪素化合物、た

9

例えばシラン誘導体から選択することができる。特に、これは安息香酸エチル、メチル p-トールエートもしくはフェニルトリエトキシシランとすることができる。外部電子ドナー化合物D⁺と助触媒(A)との間のモル比は少なくとも0.1かつ0.8以上であり、好ましくは0.3に近い。大過剰量の化合物D⁺は触媒系の活性を弱める。したがって、触媒系は特に実質的にエチレン系プレポリマーを製造する際は外部電子ドナー化合物を完全に含まないことが好ましい。

【0024】本発明によれば、この方法の第1工程に際しプレポリマーは2~12個の炭素原子を有する少なくとも1種の α -オレフィンの重合により製造される。この α -オレフィンにはエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンおよび1-ドデセンから選択することができる。しかしながら、エチレンもしくはプロピレンの単独または少なくとも80モル%、好ましくは90%のエチレンもしくはプロピレンを含有する α -オレフィンの混合物を重合させてプレポリマーを製造するのが有利である。予備重合工程は1つもしくはそれ以上の連続工程で行なうことができ、一般にプレポリマーがチタンの1ミリモル当り0.1~500g、好ましくは10~400g、より好ましくは150~300gのプレポリマーを含有した際に停止される。

【0025】プレポリマーは公知手段により製造することができる。たとえば、これはたとえばn-ヘキサンもしくはn-ヘプタンのような飽和液体炭化水素における懸濁物で20~80℃、好ましくは30~65℃の範囲の温度にて製造することができる。さらに、プレポリマーは機械攪拌床および/または流動床を有する反応器にて10~60℃、好ましくは25~40℃の範囲の温度かつ0.1~5 MPaの範囲の全圧力にて気相で製造することができる。プロピレンを用いてプレポリマーを製造することが望ましければ、液体プロピレンにおける懸濁物として0~80℃、好ましくは10~30℃の範囲の温度にて製造することができる。プレポリマーの製造方法とは無関係に、製造されるプレポリマーの量を制御するには、予備重合を予備重合の速度が比較的遅くなるような条件下で行なうのが望ましい。この速度は一般に1時間当り触媒のチタン1ミリモル当り150gのオレフィンより少なく或いはそれに等しい。この速度は、特に予備重合温度または触媒および助触媒(A)の相対量を用いて変化させることができる。

【0026】本発明により行なわれる予備重合工程の主たる作用は、粒子寸法分布を変化させることなく予備活性化された支持体の球形状を維持すること、および気相重合におけるその後の工程に関し有利かつ向上した性質を示すプレポリマーを作成することである。プレポリマーの有利かつ向上した性質は特に優秀な機械的強度、並びに摩耗およびその後の重合工程に際し著しい生長応力を受ける粒子の破裂に対する顕著な耐性である。さら

10

に、本発明の驚異的利点は、非付着性粒子よりなる粉末の形態にあるプレポリマーを製造しうる点にある。このプレポリマー粉末は極めて良好な流動特性を有し、したがって次の重合工程で容易に取扱うことができる。さらに、プレポリマーが液体中の懸濁物として作成される場合、液体に対し可溶性であるプレポリマーの割合は極めて少ないことが判明した。これは抽出およびプレポリマーの洗浄の操作を回避しようという著しい利点を与え、したがって懸濁状態のプレポリマーを第2の工程に直接使用することを可能にする。

【0027】この方法の第2工程に際し、気相重合反応は予め作成されたプレポリマーをエチレンまたはエチレンと3~12個の炭素原子を有する少なくとも1種のプロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ドデセンおよび1-ドデセンから選択しうる α -オレフィンとを含有したガス混合物と接触させることにより行なわれる。大抵の場合、エチレン単独またはエチレンと1-ブテンもしくは4-メチル-1-ペンテンとを含有する混合物を重合させる。ガス混合物中に存在する重合させるべきオレフィン、エチレンがこれらオレフィンの容積の少なくとも80%を占めるような比率である。線状超低密度または線状低密度ポリエチレンを製造するには、オレフィンの容積に対するエチレンの比率はそれぞれ80~90%および90~96%とすることができる。エチレンまたはガス混合物はたとえば窒素、エタン、プロパンもしくはイソペンタンのような不活性ガスおよびたとえば水素のような連鎖制限剤を含有することもできる。実際の気相重合反応は流動床反応器で行なわれ、形成されつつある重合体もしくは共重合体粒子を最小流動化速度の2~10倍、好ましくは5~8倍の速度にてコンプレッサにより推進される上昇ガス流によって流動状態に保つ。重合反応熱の効率的除去を促進すると共に凝集体の形成を防止するには、この流動速度はできるだけ高くなるよう選択されるが、これはたとえばコンプレッサの最大能力および反応器の寸法のような装置の制約によって制限される。一般に、流動化速度は15~80cm/s、好ましくは40cm/sより大である。ガス流は流動床反応器から流出して重合反応もしくは共重合反応の際に発生した熱を除去する目的の冷却系に通過させた後、コンプレッサによって流動床反応器まで循環させる。重合反応器における平均圧力は大気圧に近くしうが、好ましくはそれより高くして、重合速度を増大させる。これは0.1~5 MPa、好ましくは0.2~2 MPaとすることができる。反応温度は製造される生成物の軟化温度よりも低く、一般に0~120℃、好ましくは50~90℃である。重合速度は、反応温度および/または用いるプレポリマーの量により変化させることができる。

【0028】実際、気相重合反応を行なうには、プレポリマーを重合反応器に導入してエチレンまたは重合させ

るべきオレフィンを含有したガス混合物と接触させる。プレポリマーを乾燥粉末として或いは液体炭化水素における懸濁物として反応器中に導入する。このプレポリマーの導入は連続的または間欠的に行なうことができる。使用するプレポリマーは、助触媒(A)と同一またはそれとは異なる助触媒(B)によって活性化することができる。この助触媒(B)はたとえばトリアルキルアルミニウム、アルキルアルミニウムハロゲン化物またはこれら両者の混合物のような有機アルミニウム化合物とすることができる。特に、これはトリエチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウムもしくはトリイソブチルアルミニウムから選択することができる。これを任意公知の方法にしたがって重合反応器中へ、特に単独で或いは1種もしくはそれ以上の α -オレフィンまたは飽和脂肪族炭化水素で希釈して導入することができる。この助触媒(B)は、重合反応器中へ液相で或いは特に揮発性が高ければ気相に完全変換して導入することができる。助触媒(B)によるプレポリマーの活性化は重合反応器(特にプレポリマーを導入するための導管)にプレポリマーを導入する前に行なうことができる。助触媒(B)の量は、助触媒(B)における金属の量とプレポリマーにおけるチタンの量とのモル比が0.5~100、好ましくは1~20となるような量である。

【0029】化合物D³もしくはD⁴と同一または異なる電子ドナー化合物D⁵を助触媒(B)の他に用いることができる。この化合物D⁵は有利にはプレポリマーに、これが重合もしくは共重合反応器中へ導入される前に添加することができる。さらに、これは単独で或いは助触媒(B)と混合して反応器中に導入することもできる。これは、助触媒(B)と化合物D⁵との間のモル比が5~100となるような量で使用される。

【0030】本発明の方法を用いれば、満足しうる工業条件下で再現性のある品質を持った多数のエチレン重合体および共重合体を製造することができる。たとえば、相対密度が0.940より高く、主としてエチレンと3~12個の炭素原子を有する α -オレフィンとのエチレン単独重合体および共重合体が占めるいわゆる高密度ポリエチレンを製造することができる。さらに、0.910~0.940の範囲の相対密度を有しエチレンと3~12個の炭素原子を有する1種もしくはそれ以上の α -オレフィンとの共重合体よりなり90~96%の範囲のエチレン誘導単位の重量含有量を有する線状低密度ポリエチレンを製造することもできる。

【0031】極めて有利には、この方法は0.880~0.910の範囲の特定密度を有しエチレンと1種もしくはそれ以上の3~12個の炭素原子を有する α -オレフィンとの共重合体よりなり80%より高くかつ90%より低いエチレン誘導単位の重量含有量を有する線状超低密度ポリエチレンを製造することを可能にする。これら超低密度ポリエチレンは2kg荷重の下で190℃にて測定し0.1~10

g/10minのメルトインデックス(MI2)を有することができる。これら超低密度ポリエチレンはやや粘性となる傾向を有し、上記したように気相流動床反応器にてこの種の重合体を作成する公知技術を用いれば上記問題に遭遇する。本発明はこれら問題を解消し或いは少なくとも軽減することができる。

【0032】本発明の方法により製造される超低密度重合体は、この種の重合体につき公知の任意の用途に使用することができる。しかしながら、本発明による重合体は線材およびケーブルの用途に特に有用であることが判明した。これら重合体は単独で或いは他の重合体との混合物で使用することができる。中庸もしくは高電圧ケーブルの絶縁につき、重合体は一般にたとえば過酸化物質架橋剤を用いて架橋される。

【0033】本発明の方法によりエチレン重合体もしくは共重合体は特に高い触媒効率を以て製造され、その結果これらは特に5ppm未満の極めて低いチタン含有量を有すると共に、特に100ppm未満の低い塩素含有量を有する。

【0034】さらに、有利には重合反応の際の各重合体もしくは共重合体粒子の発生が均一である結果、球状粒子よりなる重合体もしくは共重合体粉末が得られることも見出された。球状粒子は250~1000 μ mの範囲の質量平均直径D_mを特徴とし、さらにD_mと数平均直径D_nとの間の比として規定される3未満、好ましくは2未満の極めて狭い粒子寸法分布を特徴とする。粒子のこの球形状は特に有利である。何故なら、これは極めて良好な流動特性を有すると共に凝集体を含まない粉末の形態にあるエチレン重合体もしくは共重合体、特に線状超低密度ポリエチレンを製造することを可能にするからである。この粉末は高い見掛け密度、特に0.350~0.500g/cm³の見掛け密度を有する。

【0035】重合体もしくは共重合体粉末の流動性の測定

重合体もしくは共重合体粉末の流動性は、0.286リットルの容積を有し、回転円錐台の形状であり、垂直軸線と下方向に指向する頂点角度を有し、さらに10mmの小ベース直径と93mmの大ベース直径と113mmの高さとを有するホッパーを用いて決定される。

【0036】ホッパーオリフィスはガラススライドによって閉鎖される。予め通気されかつほぐされた重合体もしくは共重合体粉末を、上側オリフィスを介しホッパー中へゆるく注ぎ入れる。ホッパーが満たされた後、粉末をホッパーの上側オリフィスと整列したレベルにし、その際過剰量の注がれた粉末を水平に掬い取る。次いで下側オリフィスを閉鎖したガラススライドを除去し、粉末の自由流動が生ずるかどうかを確認する。粉末の流動性は、ホッパーを完全に空にするのに要する時間として決定される。この方法により、粉末はホッパーが25秒間以内に空になれば良好な流動特性を有すると考えられ、ま

13

たホッパーが35秒間より大で空になれば貧弱な流動特性を有すると考えられる。

【0037】質量平均直径(Dm)および数平均粒子直径(Dn)の決定方法

本発明によれば、支持体もしくは触媒粒子の質量平均(Dm)および数平均(Dn)直径をオプティクス・イメージ・アナライザ(英国、マイクロ・メジャーメンツ・リミテッド社)による顕微鏡観察に基づき測定する。測定の原理は、光学顕微鏡を用いる粒子集団の実験的検討から、各種類の直径(i)に属する粒子の個数(n)を与える度数表を得ることよりなり、各種類(i)は前記種類の範囲内に含まれる中間直径(d)により特性化される。1981年6月の承認されたフランス標準NF X 11-630によれば、DmおよびDnは次式によって示される：

【0038】

【数1】

$$\text{質量平均直径: } D_m = \frac{\sum n_i (d_i)^3 d_i}{\sum n_i (d_i)^3}$$

$$\text{数平均直径: } D_n = \frac{\sum n_i \cdot d_i}{\sum n_i}$$

【0039】比Dm/Dnは粒子寸法分布を特性化する。これは、しばしば「粒子寸法分布幅」と呼ばれる。オプティクス・イメージ・アナライザを用いる測定は、逆顕微鏡を用いて行なわれ、この顕微鏡は支持体もしくは触媒の粒子懸濁物を16~200倍の倍率で検査することを可能にする。テレビジョンカメラが逆顕微鏡により得られた画像を捕え、これらをコンピュータまで転送して粒子寸法もしくは直径の決定に鑑み受像された画像を縦横および各線にて点毎に分析し、次いでこれらを分析する。

【0040】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明する。

実施例1

予備活性化された支持体の作成

n-ヘキサン中に10モルのジブチルマグネシウムを含有する混合物10.2リットルと、6.45リットルのn-ヘキサンと最後に1リットルのジイソアミルエーテルとを順次に室温(25℃)にて窒素下での第1工程に際し、毎分600回転の速度で回転する攪拌系とジャケットとが装着された30リットルのステンレス鋼反応器に導入した。攪拌系の速度を毎分600回転に維持すると共に25℃の反応器温度に維持された第2工程にて、2.4リットルの塩化t-ブチルをこのように得られた混合物に一定速度で12時間にわたり添加した。この時間の後、反応混合物を25℃に3時間維持した。得られた沈殿物を15リットルのn-ヘキサンで洗浄した。沈殿物の洗浄を6回反復した。得

14

られた固体生成物は二塩化マグネシウムに基づく予備活性化された支持体(A)を構成し、これは塩基マグネシウムに対し12モル%のジイソアミルエーテルを含有した。顕微鏡で検査すると、予備活性化された支持体(A)は球状粒子の形態であって21μmの質量平均直径を有すると共に、粒子の比Dm/Dnが1.4に等しいような極めて狭い粒子寸法分布を有した。

【0041】予備活性化された支持体(A)の比表面積は約45m²/g(BET)であった。予備活性化された支持体における二塩化マグネシウムの構造は全体的に非晶質であった。

【0042】実施例2

触媒の作成

実施例1で予め作成されて4モルの二塩化マグネシウムを6リットルのn-ヘキサン中に含有する予備活性化された支持体(A)の懸濁物を窒素雰囲気下で、毎分350回転にて回転する攪拌系が装着された30リットルのステンレス鋼反応器に導入した。室温(25℃)にて攪拌状態に保たれたこの懸濁物に18リットルのn-ヘキサンを添加し、次いで30分間にわたりゆっくり0.365リットルのn-ブタノールを添加した。次いで、このようにして得られた活性化支持体の懸濁物を1時間にわたり25℃にて攪拌状態に保った。この時間の後、攪拌を停止し、活性化された支持体を沈降させ、上澄液相を除去し、次いで活性化された支持体を攪拌しながら6リットルのn-ヘキサンに再懸濁させた。

【0043】第2工程にて、10リットルのn-ヘキサンを活性化支持体の25℃に攪拌状態に保たれた最後の懸濁物に添加し、次いで30分間にわたりゆっくり0.46リットルの安息香酸エチルを添加した。このように処理された支持体懸濁物を25℃にて1時間にわたり攪拌状態に保った。この時間の後、攪拌を停止し、処理された支持体を沈降させ、上澄液相を除去し、次いで処理された支持体を3回のそれぞれ25℃にて20リットルづつのn-ヘキサンを用いる順次の洗浄にかけ、各洗浄は懸濁物を15分間にわたり攪拌状態に保ち、次いで処理された支持体を20分間沈降させ、上澄液相を除去し、処理された支持体を再懸濁することからなっている。処理された支持体を最後に6リットルのn-ヘキサンに再懸濁させた。

【0044】第3工程にて、6リットルの四塩化チタンを25℃にて攪拌状態に保たれた処理支持体の最後の懸濁物に添加した。このように得られた懸濁物を100℃まで加熱し、次いでこの温度にて2時間にわたり攪拌状態に保った。この時間の後、このように含浸された支持体懸濁物を攪拌しながら50℃まで冷却し、次いで攪拌を停止し、含浸された支持体を沈降させ、上澄液相を除去し、次いで含浸された支持体を20リットルづつのn-ヘキサンを50℃にて用いる3回の順次の洗浄にかけ、次いで20リットルづつのn-ヘキサンを25℃にてそれぞれ用いる2回の順次の洗浄にかけた。含浸された支持体(B)を

最後に6リットルのn-ヘキサン中に25℃で再懸濁させた。これはマグネシウム原子1個当たり6%のチタン原子を含有する球状粒子で構成された。

【0045】第4工程において、9リットルの四塩化チタンを25℃にて攪拌状態に保たれた合長支持体(B)の最後の懸濁物に添加した。このように得られた懸濁物を100℃まで加熱し、この温度にて2時間にわたり攪拌状態に保った。この時間の後、得られた触媒懸濁物を攪拌しながら50℃まで冷却し、次いで攪拌を停止し、触媒を沈降させ、上澄液相を除去し、次いで触媒を50℃における20リットルずつのn-ヘキサンを用いる3回の順次の洗浄にかけ、次いでそれぞれ25℃の20リットルずつのn-ヘキサンを用いる4回の順次の洗浄にかけた。

【0046】触媒(C)を分離すると共に窒素雰囲気下で貯蔵した。これはマグネシウム原子1個当たり6.5%のチタン原子を含有すると共に、21μmの質量平均直径Dmと粒子の比Dm/Dnが1.4となるような粒子寸法分布とを有する球状粒子で構成された。

【0047】実施例3

(A) n-ヘキサンにおける懸濁物でのプロピレンプレポリマーの作成

窒素圧力下かつ60℃の温度に保たれた毎分140回転の速度で回転する攪拌装置を装着した1m³のステンレス鋼反応器に、順次に450リットルのn-ヘキサンと2.05モルのトリ-n-オクチルアルミニウムと実施例2で作成され0.41モルのチタンを含有する量の触媒(C)と18kg/hrの一定流速における液体プロピレンとを導入した。4時間20分の反応の後、反応を停止させ、反応器を脱ガスした。得られたプロポリマーを順次に300リットルのn-ヘキサンで3回洗浄した。次いで、反応器の内容物を乾燥器に移し、ここでn-ヘキサンを熱窒素流によって蒸発除去した。かくして乾燥プレポリマー(D)が得られ、これは次の特性を有する非付着性の粉末で構成された：

チタン含有量：250ppm

プレポリマー(D)におけるA1/Ti比：2

チタン1ミルモル当りに得られたプレポリマーの量：190g

見掛け密度：0.390g/cm³

質量平均粒子直径：110 μm。

【0048】(B) 線状超低密度ポリエチレンの作成

0.45mの直径と7mの高さを有し、下部に流動化格子を装着すると共に着脱室を支持する垂直シリンダで構成された流動床反応器にて操作を行なった。この反応器には外部ガス循環導管を装着して、着脱室の頂部を反応器の下部に接続し、この下部を流動化格子の下に位置せしめると共にガス循環コンプレッサと熱移動手段とを装着した。流動床を通過する反応ガス混合物の主成分となるエチレン、1-ブテン、水素および窒素のための供給導管を、より詳細には循環導管に突入させる。

【0049】反応器は流動化格子より1.80m高い一定の高さhに維持された流動床を備え、この流動床は形成されつつある線状超低密度ポリエチレン粉末70kgで構成した。この反応器を60℃まで加熱し、これに0.25kg/hの速度でプレポリマー(D)を供給した。

【0050】反応ガス混合物は1.6MPaの全圧力であり、0.55m/sの上昇流動化速度にて流動床中を上昇した。これは30%のエチレンと11%の1-ブテンと12%の水素と47%の窒素とを含有した。

10 【0051】これら条件下で、15kg/hrの線状超低密度ポリエチレンが、良好な流動特性を有すると共に次の特性を有する粉末として製造された：

特定密度：0.900

1-ブテンから誘導された単位の重量含有量：17.6%

2kg荷重の下で190℃にて測定したメルトインデックスMI2：1g/10min

見掛け密度：0.390g/cm³

チタン含有量：4ppm

質量平均粒子直径Dm：430 μm

20 Dm/Dn比：1.6

流動性：20秒。

【0052】実施例4

(A) n-ヘキサンにおける懸濁物でのプロピレンプレポリマーの作成

窒素圧力下かつ60℃の温度に保たれた毎分140回転の速度で回転する攪拌装置を装着した1m³のステンレス鋼反応器に、順次に450リットルのn-ヘキサンと1.09モルのトリエチルアルミニウムと0.545モルの塩化ジエチルアルミニウムと実施例2で作成され0.41モルのチタンを含有する量の触媒(C)と18kg/hrの一定流速における液体プロピレンとを導入した。4時間20分の後、プロピレンの導入を停止し、反応器を脱ガスし、次いで得られたプレポリマーを順次に300リットルのn-ヘキサンで3回洗浄した。次いで、反応器の内容物を乾燥器に移し、ここでn-ヘキサンを熱窒素流によって蒸発除去した。

【0053】これら条件下で、非付着性粉末よりなるプレポリマー(E)が得られ、これは次の特性を有した：

チタン含有量：260ppm

40 乾燥プレポリマー(E)におけるA1/Ti比：1.2

チタン1ミルモル当りに得られたプレポリマーの量：185g

見掛け密度：0.460g/cm³。

【0054】(B) 線状低密度ポリエチレンの作成

実施例3-Bに記載したと同一の流動床反応器にて操作を行なった。この反応器は、流動化格子の上方1.8mの一定高さhに維持された流動床を内蔵し、この床は70kgの形成されつつある線状低密度ポリエチレン粉末で構成した。この反応器を80℃まで加熱し、プレポリマー(E)を0.25kg/hの速度で供給すると共にn-ヘキサン1リ

17

ットル当り100 ミリモルのトリエチルアルミニウムを含有する溶液を50ml/hrの流速で供給した。

【0055】反応ガス混合物は1.6 MPaの全圧力であって、流動床中を0.52m/sの上方流動化速度で上昇した。これは容積で30%のエチレンと4.5%の1-ブテンと12%の水素と53.5%の窒素とを含有した。

【0056】これら条件下で20kg/hrの線状低密度ポリエチレンが、極めて良好な流動特性を有しかつ次の特性を有する粉末として製造された：

特定密度：0.920

1-ブテンから誘導された単位の重量含有量：7.5%

2kg荷重の下で190℃にて測定したメルトインデックス MI 2：0.6g/10min

見掛け密度：0.480g/cm³

チタン含有量：3ppm

質量平均粒子直径Dm：480 μm

Dm/Dn比：1.8。

【0057】実施例5

(A) n-ヘキサンにおける懸濁物でのプロピレンプレポリマーの作成

操作は正確に実施例4-Aと同様に行なった。

【0058】(B) 線状低密度ポリエチレンの作成

実施例3-Bに記載したと同一の流動床反応器にて操作を行なったが、ただし1-ブテン供給導管の代わりに4

18

ーメチル-1-ペンテン供給導管を用いた。この反応器は、流動化格子の上方1.8mの一定高さにわたり維持された流動床を備え、この床は形成されつつある70kgの線状低密度ポリエチレン粉末で構成された。この反応器を80℃まで加熱し、プレポリマー(E)を0.25kg/hの速度で供給すると共にn-ヘキサン1リットル当り100 ミリモルのトリエチルアルミニウムを含有する溶液を50ml/hrの流速で供給した。

【0059】反応ガス混合物は1.6 MPaの全圧力であり、流動床中を0.50m/sの上昇流動化速度にて上昇した。これは容積で30%のエチレンと3%の4-メチル-1-ペンテンと12%の水素と55%の窒素とを含有した。

【0060】これら条件下で15kg/hの線状低密度ポリエチレンが、良好な流動特性を有すると共に次の特性を有する粉末として製造された：

特定密度：0.919

4-メチル-1-ペンテンから誘導された単位の重量含有量：9.5%

2kg荷重の下で190℃にて測定したメルトインデックス MI 2：1g/10min

見掛け密度：0.450g/cm³

質量平均粒子直径Dm：480 μm

Dm/Dn比：1.8。

フロントページの続き

(72)発明者 クローディヌ ララヌーマニエ
フランス国、13117 ラベラ、アベニュー
ド ラ デュランス 7番